



TITLE:

# [講演要旨] イオン液体|Pt界面におけるフェロセン及びその誘導体の酸化還元ボルタモグラムの解析

AUTHOR(S):

牧野, 真平; 北隅, 優希; 西, 直哉; 垣内, 隆

---

CITATION:

牧野, 真平 ...[et al]. [講演要旨] イオン液体|Pt界面におけるフェロセン及びその誘導体の酸化還元ボルタモグラムの解析. ポーラログラフイー 2011, 57(3): 260-260

ISSUE DATE:

2011-11-21

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/194111>

RIGHT:

© 日本ポーラログラフ学会

## P28 イオン液体|Pt 界面におけるフェロセン及び その誘導体の酸化還元ボルタモグラムの解析

(京大院工) ○牧野真平、北隅優希、西 直哉、垣内 隆

【緒言】イオン液体(IL)|水界面[1]、IL|金属電極界面[2]における電気二重層構造が電位変化に対し緩慢緩和することがこれまでの研究により示されている。この遅い構造変化は、充電電流のサイクリックボルタモグラム(CV) の形状に影響を与える[2]。緩慢緩和の原因として電気二重層中の IL 構成イオンの再配列に時間がかかることが考えられている。本研究では、IL 中のフェロセン(Fc)、フェロセントリメチルアンモニウム( $\text{FTMA}^+$ )の酸化還元 CV に、界面における遅い緩和がおよぼす影響を調べた。

【実験】IL は trioctylmethylammonium bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide ([TOMA][C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>N]) (粘度 ( $\eta$ ):2.0 Pa s) と 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([C<sub>2</sub>mim][C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>N]) ( $\eta$ :32.5 mPa s)を用いた。CV は二電極式セルで測定を行い、作用電極として Pt(直径 100  $\mu\text{m}$ )、擬似参照電極として Ag/AgCl を用いた。測定はすべて、アルゴン雰囲気下のグローブボックス中で行った。有限要素法によるデジタルシミュレーションには COMSOL Multiphysics 3.5 (COMSOL 社製)を用いた。シミュレーションには Butler-Volmer 型の電極反応を仮定し、物質輸送として拡散だけを考慮した。

【結果】酸化還元 CV をデジタルシミュレーションでフィッティングし、還元体の拡散係数( $D_R$ )、酸化体の拡散係数( $D_O$ )を求めた。結果を表 1 に示した。[C<sub>2</sub>mim][C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>N] 中の Fc の  $D_R$ 、 $D_O$  は [TOMA][C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>N] 中の  $D_R$ 、 $D_O$  と比べ、粘度の差から予想されるほど小さくなく、Stokes-Einstein の関係 ( $D \propto \eta^{-1}$ ) が成り立たない。また [C<sub>2</sub>mim][C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>N] 中の Fc の  $D_R$  は、文献値  $6.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [3]、 $4.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [4] に比べて一桁以上小さくなった。[TOMA][C<sub>4</sub>C<sub>4</sub>N] 中の  $\text{FTMA}^+$  では、 $D_O$  が  $D_R$  に比べて大きい結果となり、これまでの IL 構成イオンとの相互作用によって、 $D_O$  が  $D_R$  と比べ小さくなるという報告[4]と矛盾する。これらを説明するためには、遅い緩和などを考慮した新たな電極反応のモデルが必要であるといえる。

表 1. IL の粘度と酸化還元種の拡散係数.

	$\eta$ (mPa s)	Fc		$\text{FTMA}^+$	
		$D_R$ ( $10^9 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$D_O$ ( $10^9 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$D_R$ ( $10^9 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$D_O$ ( $10^9 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )
[TOMA][C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> N]	2000	1.2	0.70	4.2	8.2
[C <sub>2</sub> mim][C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> N]	32.5	6.5	4.0	-	-

### 参考文献

- [1] Y. Yasui, Y. Kitazumi, R. Ishimatsu, N. Nishi, T. Kakiuchi, *J. Phys. Chem. B*, 113(2009)3273.
- [2] S. Makino, Y. Kitazumi, N. Nishi, T. Kakiuchi, *Electrochem. Commun.*, in press.
- [3] C. Lagrost, D. Carrie, M. Vaultier, P. Hapiot, *J. Phys. Chem. A*, 107 (2003) 745.
- [4] A. S. Barnes, E. I. Rogers, I. Streeter, L. Aldous, C. Hardacre, R. G. Compton, *J. Phys. Chem. B*, 112 (2008) 7560.